W

ATLANTA

404•653•6400

PALO ALTO

650 • 849 • 6600

0400 07-09-01

FINNEGAN, HENDERSON, FARABOW, GARRETT & DUNNER, L. L. P.

1300 I STREET, N. W.

WASHINGTON, DC 20005-3315

202 • 408 • 4000 FACSIMILE 202 • 408 • 4400

WRITER'S DIRECT DIAL NUMBER:

TOKYO
OII+813+3431+6943
BRUSSELS
OII+322+646+0353

### ATTORNEY DOCKET NO. 07409.0022

Assistant Commissioner for Patents Washington, D.C. 20231

U.S. Patent Application for: THERMOPLASTIC POLYMER AND THERMOPLASTIC ELASTOMER COMPOSITION

Application of: Keisuke CHINO et al

Serial No: 09/883,239

Group Art Unit: Unknown

Filed: June 19, 2001

Examiner: Unknown

## **CLAIM FOR PRIORITY**

Sir:

Under the provisions of Section 119 of 35 U.S.C., applicants hereby claim the benefit of the filing date of <u>Japanese Patent Applications</u> Numbers 2001-131579, 2000-196213 and 2001-122598, filed April 27, 2001, June 29, 2000 and April 20, 2001 respectively for the above identified United States Patent Application

In support of applicants' claim for priority, filed herewith is one certified copy of the above.

Respectfully submitted,

FINNEGAN, HENDERSON, FARABOW GARRETT & DUNNER, L.L.P

by:

Arthur S. Garrett

Reg. No. 20,33/8

Dated: 7 - 20 - 01



# 日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年 6月29日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-196213

出 願 / Applicant(s):

横浜ゴム株式会社

2001年 5月31日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office





### 特2000-196213

【書類名】

特許願

【整理番号】

YG2000058

【提出日】

平成12年 6月29日

【あて先】

特許庁長官

【国際特許分類】

C08L 23/26

【発明者】

【住所又は居所】

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社 平塚

製造所内

【氏名】

知野 圭介

【発明者】

【住所又は居所】

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社 平塚

製造所内

【氏名】

芦浦 誠

【発明者】

【住所又は居所】

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社 平塚

製造所内

【氏名】

川面 哲司

【特許出願人】

【識別番号】

000006714

【氏名又は名称】

横浜ゴム株式会社

【代理人】

【識別番号】

100080159

【弁理士】

【氏名又は名称】

渡辺 望稔

【電話番号】

3864-4498

【選任した代理人】

【識別番号】 100090217

【弁理士】

【氏名又は名称】 三和 晴子

## 特2000-196213

【電話番号】 3864-4498

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006910

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】 9710081

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱可塑性ポリマー

【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

カルボニル含有基と含窒素 5 員環状複素環含有基とを側鎖に有する熱可塑性ポリマー。

## 【請求項2】

エチレンープロピレン共重合体(EPM)またはエチレンープロピレンージエン共重合体(EPDM)を主鎖とし、カルボニル含有基と含窒素複素環含有基とを側鎖に有し、主鎖部分100重量部に対して、側鎖部分を0.1~50重量部の割合で有する熱可塑性ポリマー。

## 【請求項3】

前記含窒素複素環が5員環である請求項2に記載の熱可塑性ポリマー。

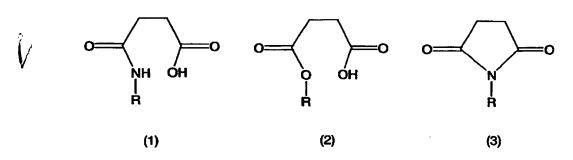
### 【請求項4】

前記カルボニル含有基がアミド、エステル、イミドおよびカルボキシル基から 選ばれる少なくとも1種である請求項1~3のいずれかに記載の熱可塑性ポリマ

### 【請求項5】

前記側鎖に式(1)、(2)、(3)の少なくとも1種を有する請求項 $1\sim4$ のいずれかに記載の熱可塑性ポリマー。

### 【化1】



ここで、Rは含窒素複素環を表す。

### 【請求項6】

前記含窒素複素環が5員環である請求項5に記載の熱可塑性ポリマー。

### 【請求項7】

前記熱可塑性ポリマーのガラス転移点(Tg)が25℃以下である請求項1~ 6に記載の熱可塑性ポリマー。

## 【請求項8】

環状酸無水物基を側鎖に有するポリマーと、含窒素 5 員環状複素環化合物とを、前記含窒素 5 員環状複素環化合物が前記環状酸無水物基と化学的に結合しうる温度にて反応させる、請求項1、4、5、6または7に記載の熱可塑性ポリマーの製造方法。

## 【請求項9】

環状酸無水物基を側鎖に有するEPMまたはEPDMと、含窒素複素環含有化合物とを、前記含窒素複素環含有化合物が前記環状酸無水物基と化学的に結合しうる温度にて反応させる、請求項2~7のいずれかに記載の熱可塑性ポリマーの製造方法。

## 【請求項10】

請求項1~7のいずれかに記載の熱可塑性ポリマーを含有するゴム組成物。

### 【発明の詳細な説明】

[0001]

### 【発明の属する技術分野】

本発明は、温度変化により架橋形成および架橋解離を繰り返し再現しうる熱可 塑性ポリマー、その製造方法、およびそれを用いた組成物に関する。

[0002]

### 【従来の技術】

熱可塑性ポリマーは、高分子物質と加硫剤とが共有結合した安定な三次元網目構造を有する従来の加硫ゴムに対して、物理的架橋を利用するものであり、予備成形などを含む煩雑な加硫・成形工程を必要とせずに、熱可塑性樹脂と同様に加熱溶融により容易に成形加工することができる。

このような熱可塑性ポリマーの典型例としては、樹脂成分とゴム成分とを含み 、常温では微結晶樹脂成分が三次元網目構造の架橋点の役割を果たすハードセグ メントとなり、ゴム成分(ソフトセグメント)の塑性変形を阻止し、昇温により 樹脂成分の軟化あるいは融解により塑性変形する熱可塑性エラストマーが知られ ている。しかし、このような熱可塑性エラストマーでは、樹脂成分を含んでいる ためゴム弾性が低下しやすいため、樹脂成分を含まずに熱可塑性が付与できる材 料が求められている。

一方、近年、環境保護や省資源等の立場から、使用済み材料の再利用が望まれている。このような状況において、オレフィン系熱可塑性樹脂などの熱可塑性樹脂は、耐熱性と高温時の機械的強度などの改良のために、シラノール縮合反応などの利用による架橋処理を施す方法が多用されている。しかし、この方法により架橋体とされた樹脂は、もはや熱可塑性を有しておらず、溶融成形による再利用は不可能であるため、架橋体と熱可塑性との両立が強く求められている。

### [0003]

かかる課題に対し、本発明者らは先に、水素結合を形成しうる反応部位を有するエラストマーと、このエラストマーの反応部位と水素結合を形成しうる反応部位を有する化合物とを含有するエラストマー組成物が、水素結合を利用して熱可逆的に架橋形成と架橋解離とを繰り返すことができることを開示した(特開平11-209524号公報)。該エラストマー組成物は、変性を受けていないオレフィン系樹脂などの熱可塑性樹脂の成形温度で充分に溶融流動性を示すことができ、低温では架橋形成により優れた破断強度などの機械的強度を有し、温度変化により架橋形成および架橋解離(軟化)を繰り返し再現できる。

このような特性を有する熱可塑性エラストマーは、その産業上の利用価値、および環境保護上の価値は極めて高く、さらに高い架橋強度が得られるとともに、 架橋形成および架橋解離を繰り返しても物性変化のない、リサイクル性に優れた 材料が期待されている。

## [0004]

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、通常の熱可塑性樹脂の成形温度で充分に溶融流動性を示すとともに 、常温では安定な架橋構造を形成し、ゴム弾性を有しており、温度変化により硬 化および流動化を繰り返し再現しうる熱可塑性ポリマーを提供することを目的と する。

[0005]

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、かかる課題を解決するために鋭意検討した結果、エラストマー性ポリマーを主鎖とし、その側鎖に、カルボニル含有基と含窒素 5 員環状複素環含有基とを有することにより、架橋時の引張強度が非常に高く、かつゴム弾性を有しており、120℃程度で容易に軟化することができ、しかも架橋形成および架橋解離を繰り返し行っても物性が低下せず、リサイクル性を付与できることを見出した。また、エラストマー性ポリマーとしてEPMまたはEPDMを用い、側鎖に特定の割合でカルボニル含有基と含窒素複素環含有基とを有していれば、該環状複素環含有基の環員数に関わらず、5 員環状でなくても、優れた架橋強度、およびリサイクル性を付与できることを見出した。

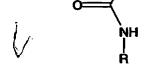
すなわち、本発明の第一の態様は、カルボニル含有基と含窒素 5 員環状複素環 含有基とを側鎖に有する熱可塑性ポリマーである。

ここで、前記カルボニル含有基がアミド、エステル、イミドおよびカルボキシ ル基から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

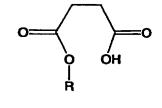
また、前記側鎖に式(1)、(2)、(3)の少なくとも1種を有することが 好ましい。

[0006]

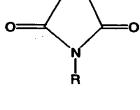
【化2】



(1)



(2)



(3)

ここで、Rは含窒素5員環状複素環を表す。

さらに、前記熱可塑性ポリマーのガラス転移点(Tg)は25℃以下であることが好ましい。

また本発明は、環状酸無水物基を側鎖に有するポリマーと、含窒素 5 員環状複素環化合物とを、前記含窒素 5 員環状複素環化合物が前記環状酸無水物基と化学的に結合しうる温度にて反応させる、第一の態様にかかる熱可塑性ポリマーの製造方法を提供する。

さらに本発明は、第一の態様にかかる熱可塑性ポリマーを含有するゴム組成物 を提供する。

[0007]

本発明の第二の態様は、エチレンープロピレン共重合体(EPM)またはエチレンープロピレンージエン共重合体(EPDM)を主鎖とし、カルボニル含有基と含窒素複素環含有基とを側鎖に有し、主鎖部分100重量部に対して、側鎖部分を0.1~50重量部の割合で有する熱可塑性ポリマーである。

ここで、前記含窒素複素環は5員環であることが好ましい。

また、前記カルボニル含有基がアミド、エステル、イミドおよびカルボキシル 基から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

さらに、前記側鎖に前記式(1)、(2)、(3)の少なくとも1種を有することが好ましい。ここで、Rは含窒素複素環を表し、5員環状含窒素複素環であることがより好ましい。

また、前記熱可塑性ポリマーのガラス転移点(Tg)は25℃以下であること が好ましい。

さらに、本発明は、環状酸無水物基を側鎖に有するEPMまたはEPDMと、 含窒素複素環含有化合物とを、前記含窒素含有複素環含有化合物が前記環状酸無 水物基と化学的に結合しうる温度にて反応させる、第二の態様にかかる熱可塑性 ポリマーの製造方法を提供する。

また本発明は、第二の態様にかかる熱可塑性ポリマーを含有するゴム組成物を 提供する。

[0008]

### 【発明の実施の形態】

以下に、本発明の第一の態様および第二の態様について、各態様ごとに具体的に説明する。

### <第一の態様>

本発明の第一の態様にかかる熱可塑性ポリマーは、カルボニル含有基と含窒素 5 員環状複素環含有基とを側鎖に有することを特徴とする。

第一の態様にかかる熱可塑性ポリマーの主鎖となるエラストマー性ポリマーは、一般的に加硫(架橋、硬化)用ゴム弾性材料として公知の天然高分子または合成高分子である。このようなエラストマー性ポリマーとしては、たとえば天然ゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、1,2ーブタジエンゴム、スチレンーブタジエンゴム、ニトリルゴム、クロロプレンゴムなどのジエン系ゴム、ブチルゴム、エチレンープロピレン系ゴム(EPDM、EPM)、クロロスルホン化ポリエチレン、アクリルゴム、フッ素ゴムなどのオレフィン系ゴム、エピクロロヒドリンゴム、多硫化ゴム、シリコーンゴム、ウレタンゴムなどが挙げられる。

また、樹脂成分を含む熱可塑性エラストマー(TPE)であってもよく、たと えば水添されていてもよいポリスチレン系TPE(SBS、SIS、SEBS) 、ポリオレフィン系TPE、ポリ塩化ビニル系TPE、ポリウレタン系TPE、 ポリエステル系TPEまたはポリアミド系TPEなどであってもよい。

#### [0009]

上記エラストマー性ポリマーは、液状または固体状のいずれであってもよい。またその分子量は特に限定されず、使用目的、架橋密度などに応じて適宜選択することができるが、熱可塑性ポリマーを製造する際の利便性、および熱可塑性ポリマー加熱(脱架橋)時の流動性から液状ゴムであることが好ましい。また液状を示すような分子量であることが好ましく、たとえばイソプレンゴム、ブタジエンゴムなどのジエン系ゴムでは重量平均分子量が1,000~1,000,00

## [0010]

本発明の熱可塑性ポリマーは、上記のようなエラストマー性ポリマーの側鎖に カルボニル含有基と含窒素 5 員環状複素環含有基とを導入したものである。

上記カルボニル含有基としては、たとえばアミド、エステル、イミドおよびカルボキシル基などが挙げられる。このような基を導入しうる化合物としては特に

限定されず、たとえばカルボン酸化合物およびその誘導体などが挙げられる。

カルボン酸化合物としては、飽和または不飽和の炭化水素基を有する有機酸が 挙げられ、炭化水素基は、脂肪族、脂環族、芳香族カルボン酸などいずれであっ てもよい。またカルボン酸誘導体としてはカルボン酸無水物、エステル、ケトン 、アミノ酸、アミド類、イミド類、チオカルボン酸(メルカプト基含有カルボン 酸)などが挙げられる。

### [0011]

具体的には、マロン酸、マレイン酸、スクシン酸、グルタル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、p-フェニレンジ酢酸、p-ヒドロキシ安息香酸、p-アミノ安息香酸、メルカプト酢酸などのカルボン酸および置換基含有カルボン酸、

無水コハク酸、無水マレイン酸、無水グルタル酸、無水フタル酸、無水プロピオン酸、無水安息香酸などの酸無水物、

マレイン酸エステル、マロン酸エステル、スクシン酸エステル、グルタル酸エステル、酢酸エチルなどの脂肪族エステル、フタル酸エステル、イソフタル酸エステル、テレフタル酸エステル、エチルーmーアミノベンゾエート、メチルー pーヒドロキシベンゾエートなどの芳香族エステル、

キノン、アントラキノン、ナフトキノンなどのケトン、

グリシン、トリシン、ビシン、アラニン、バリン、ロイシン、セリン、スレオニン、リジン、アスパラギン酸、グルタミン酸、システイン、メチオニン、プロリン、N-(p-r)ミノベンゾイル $)-\beta-r$ ラニンなどのアミノ酸、

マレインアミド、マレインアミド酸(マレインモノアミド)、コハク酸モノアミド、5-ヒドロキシバレルアミド、N-アセチルエタノールアミン、N, N'-ヘキサメチレンビス(アセトアミド)、マロンアミド、シクロセリン、4-アセトアミドフェノール、p-アセトアミド安息香酸などのアミド類、

マレインイミド、スクシンイミドなどのイミド類が挙げられる。

これらのうちでも、本発明のカルボニル含有基としては、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水グルタル酸、無水フタル酸などの環状酸無水物から導かれることがより好ましい。

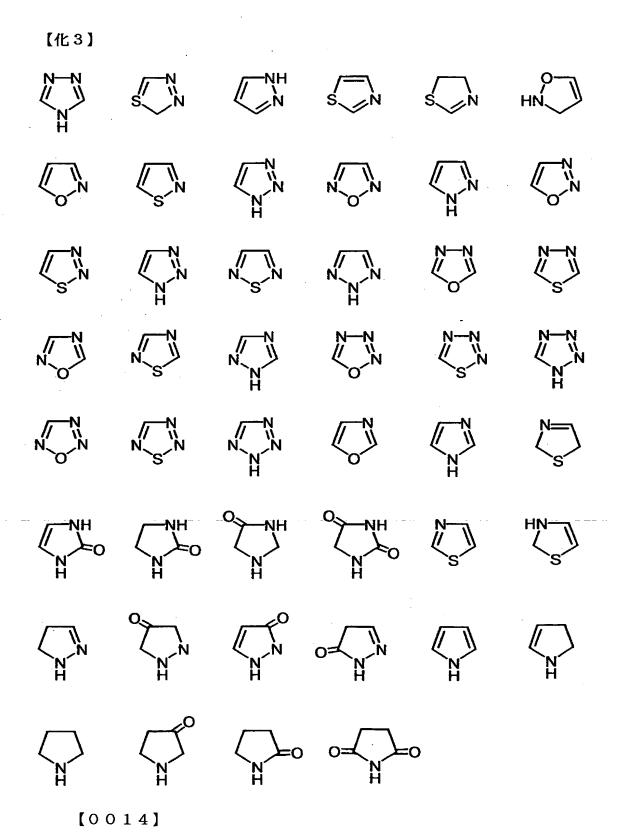
## [0012]

また、本発明の第一の態様にかかる含窒素 5 員環状複素環含有基は、複素環内に窒素原子を含むものであれば特に限定されず、複素環内に窒素原子以外の他のヘテロ原子、たとえば硫黄原子、酸素原子、リン原子などを有していてもよい。また上記複素環は置換基を有していてもよく、置換基としては、メチル基、エチル基、(イソ)プロピル基、ヘキシル基などのアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、(イソ)プロポキシ基などのアルコキシ基、フッ素、ヨウ素、塩素などのハロゲン原子からなる基、シアノ基、アミノ基、芳香族炭化水素基、エステル基、エーテル基、アシル基、チオエーテル基などが挙げられ、これらの組合せであってもよい。これらの置換位置は特に限定されず、また置換基数も限定されない。また、上記複素環は、芳香族性を有していても、有していなくてもよいが、芳香族性を有していると架橋時の引張強度がより高まるので好ましい。

また、上記含窒素 5 員環状複素環含有基は、上記含窒素 5 員環状複素環が主鎖と直接共有結合することにより結合していてもよいが、上記複素環と主鎖を構成するエラストマー性ポリマーとの間に結合基を有しているのが好ましく、該結合基を介して主鎖と化学的に結合(共有結合)しているのが好ましい。このような結合基としては、アミド基、メチレン基、エチレン基、エステル基などが好ましく挙げられ、これらのうちでも、アミド基が相補的な水素結合を形成するため好ましい。なお、上記含窒素 5 員環状複素環と、上記結合基との結合位置は特に限定されず、上記複素環と結合基とが結合していてもよく、上記複素環の有する置換基と結合基とが結合していてもよい。

### [0013]

本発明の含窒素 5 員環状複素環の代表例としては、下記の化合物が好ましく例 示される。これらは種々の置換基を有していてもよいし、水素付加あるいは脱離 されたものであってもよい。



また、上記単環複素環にベンゼン環が縮合したものや、上記単環複素環同士が 縮合したものも用いることができ、たとえば下記の縮合環が挙げられる。

## 【化4】

## [0015]

本発明の含窒素 5 員環状複素環含有基は、上記含窒素 5 員環状複素環と、主鎖を構成するエラストマー性ポリマーと共有結合しうる基とを含む、含窒素 5 員環状複素環化合物により導入される。このような基としては、たとえばアミノ基、水酸基、カルボキシル基、チオール基またはスルフィド基などが挙げられる。

## [0016]

本発明の第一の態様にかかる熱可塑性ポリマーは、上記のようなカルボニル含有基と、含窒素 5 員環状含有基とを側鎖に有する熱可塑性ポリマーである。これらの基は、上記エラストマー性ポリマーの側鎖に共有結合しており、これらは互いに独立の側鎖として主鎖に結合していてもよく、またカルボニル基と、含窒素

5 員環状含有基とを同一側鎖に分岐状に有していてもよい。特に合成上の観点からは、同一側鎖に有していることが好ましく、たとえば下記式(1)、(2)、(3)に示す構造を有するものが挙げられる。

[0017]

【化5】

$$O = \bigcap_{\substack{NH \text{ OH} \\ R}}^{\alpha} \bigcap_{\substack{O \text{ OH} \\ R}}^{\beta} O O = \bigcap_{\substack{O \text{ OH} \\ R}}^{\alpha} \bigcap_{\substack{N \text{ R} \\ R}}^{\beta} O O = \bigcap_{\substack{N \text{ R} \\ R}}^{\alpha} \bigcap_{\substack{N \text{ OH} \\ R}}^{\beta} O O = \bigcap_{\substack{N \text{ OH} \\ R}}$$

ここで、Rは含窒素5員環状複素環を表し、上記例示した5員環状複素環が挙 げられる。

上記式(1)  $\sim$  (3) に示す構造は、式中の $\alpha$ 位または $\beta$ 位で、上記エラストマー性ポリマーと結合するのが好ましい。

[0018]

これらの基で構成される側鎖部分は、主鎖部分100重量部に対して、0.1 ~50重量部の割合で有していることが好ましく、1~15重量部の割合で有していることがより好ましい。この割合は、たとえば主鎖部分がイソプレンゴムである場合には、イソプレンモノマー単位モル当り、側鎖部分の導入されたモノマーが、0.1~35mo1%程度である。この範囲内であれば、分子間あるいは分子内でこれらの側鎖の相互作用のバランスがよく、上記熱可塑性ポリマーは、架橋時の引張強度が非常に高く、かつゴム弾性を有したものとなる。この熱可塑性ポリマーは、120℃以上に加熱することにより三次元の架橋構造が解離し、流動性が付与される。側鎖同士の相互作用が弱まるためであると考えられる。主鎖部分100重量部に対する側鎖部分の割合は、0.1重量部未満では架橋時の強度が充分でなく、50重量部を超えるとゴム弾性が失われるため好ましくない

カルボニル含有基と、含窒素5員環状含有基との割合は特に限定されないが、

1:1であると相補的な相互作用を形成しやすくなるため好ましい。

また、本発明の第一の態様にかかる熱可塑性ポリマーは、常温で所望のゴム弾性を得たい場合は、そのガラス転移点が25℃以下であるのが好ましい。

## [0019]

本発明の第一の態様にかかる熱可塑性ポリマーの製造方法は特に限定されず、 通常の方法により合成することができる。

本発明の第一の態様にかかる熱可塑性ポリマーのうちでも、カルボニル含有基と含窒素5員環状複素環含有基とを同一側鎖に有するものは、たとえばカルボニル含有基で変成されたエラストマー性ポリマーを、含窒素5員環状複素環含有基を導入しうる化合物と反応させて、該カルボニル含有基と、該含窒素5員環状複素環含有基とを共有結合させることにより得られる。

カルボニル含有基で変成されたエラストマー性ポリマーは、たとえばブタジエンゴムなどのジエン系ゴムと、メルカプト酢酸を含むトルエン溶液を、室温で窒素雰囲気下、1時間撹拌し、反応混合物をメタノールに沈殿させ、減圧乾燥することにより得られる。

このような変性エラストマー性ポリマーとしては、市販品を利用することもでき、たとえばLIR-403A(クラレ社製)、LIR-410A(クラレ社試作品)などの無水マレイン酸変性イソプレンゴム、LIR-410(クラレ社製)などのカルボキシル変性イソプレンゴム、クライナック110、-221、-231(ポリサー社製)などのカルボキシル変性ニトリルゴム、CPIB(日石化学社製)、HRPIB(日石化学ラボ試作品)などのカルボキシル変性ポリブテン、ニュクレル(三井デュポンポリケミカル社製)、ユカロン(三菱化学社製)などを挙げることができる。

また、予めカルボニル含有基と含窒素 5 員環状複素環含有基とを導入しうる化合物同士を結合させた後、エラストマー性ポリマーの側鎖に結合させることもできる。

### [0020]

また、カルボニル含有基と含窒素 5 員環状複素環含有基とを、それぞれ独立して側鎖に有する熱可塑性ポリマーを合成する場合には、エラストマー性ポリマー

の製造時に、該ポリマーの主鎖を形成しうるモノマーと、上記基を導入しうる共 重合モノマーとを共重合させて、上記熱可塑性ポリマーを直接製造してもよく、 予め重合などにより主鎖(エラストマー性ポリマー)を形成し、次いで、上記基 を導入しうる化合物でグラフト変性してもよい。

上記の各製造方法においては、エラストマー性ポリマーの側鎖の各基は、独立 に結合しているか、あるいは互いに結合したものであるかは、NMR、IRスペ クトルなどの通常用いられる分析手段により確認することができる。

## [0021]

本発明の第一の態様では、上記のうちでも予め形成されたエラストマー性ポリマーの同一側鎖にカルボニル含有基と含窒素 5 員環状複素環含有基とが結合していることが好ましく、特に環状酸無水物を側鎖に有する変性エラストマー性ポリマーと、含窒素 5 員環状複素環化合物とを、含窒素 5 員環状複素環化合物が環状酸無水物基と化学結合(たとえば共有結合、イオン結合)しうる温度にて反応させることにより結合させることが好ましい。(この反応により酸無水物は開環する。)含窒素 5 員環状複素環化合物が環状酸無水物基と化学結合しうる温度は、化合物の種類によっても異なるが、通常室温から200℃程度である。反応時間は通常3~5時間程度である。

### [0022]

次に、本発明の第二の態様について説明する。

本発明の第二の態様にかかる熱可塑性ポリマーは、エチレンープロピレン共重合体(EPM)またはエチレンープロピレンージエン共重合体(EPDM)を主鎖とし、カルボニル含有基と含窒素複素環含有基とを側鎖に有することを特徴とする。

ジエンとしては、一般にジシクロペンタジエン、5ーエチリデン-2ーノルボルネン、1,4-ヘキサジエンなどが用いられる。また、プロピレンの他に1ーブテンが用いられる場合もある。

EPMまたはEPDMを主鎖とすると、第一の態様で挙げた他のポリマーを用いる場合と比べて架橋時の引張強度がより高くなる。これはエチレン部分の結晶性から起因するものと考えられる。EPMおよびEPDMは液状でも固体状でも

よく、その分子量は特に限定されないが、固体状である方が高物性であるため好ましい。EPM、EPDMとしては、重量平均分子量が1,000~1,000 ,000、好ましくは100,000~1,000,000程度であることが好ましい。

[0023]

本発明の第二の態様にかかる熱可塑性ポリマーは、上記EPMまたはEPDM により構成される主鎖に、カルボニル含有基と含窒素複素環含有基とを側鎖に導入したものである。

第二の態様にかかるカルボニル含有基は、第一の態様で例示されるものと同じ ものを用いることができ、該カルボニル基を導入しうる化合物、およびこれらの 好ましい例についても同様である。

また本発明の第二の態様では、上記主鎖骨格とすることにより、上記含窒素複素環含有基に含まれる含窒素複素環は、5員環状に限らなくても、得られる熱可塑性ポリマーの架橋時の強度は充分に高く、3~8の多員環や縮合環などを広く用いることができる。

#### [0024]

第二の態様で用いられる含窒素複素環は、複素環内に窒素原子を含むものであれば特に限定されず、複素環内に、硫黄原子、酸素原子、リン原子などの窒素原子以外の他のヘテロ原子を含んでいてもよい。たとえば、第一の態様で例示した含窒素5員環状複素環や、トリアジン、トリアゾリジン、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、キノリン、フェナジン、プテリジンなどが挙げられる。また、上記複素環は置換基を有していてもよく、置換基としては、メチル基、エチル基、(イソ)プロピル基、ヘキシル基などのアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、(イソ)プロポキシ基などのアルコキシ基、フッ素、ヨウ素、塩素などのハロゲン原子からなる基、シアノ基、アミノ基、芳香族炭化水素基、エステル基、エーテル基、アシル基、チオエーテル基などが挙げられ、これらの組合せであってもよい。これらの置換位置は特に限定されず、また置換基数も限定されない。また、上記複素環は、芳香族性を有していても、有していなくてもよいが、第一の態様と同様に芳香族性を有しているほうが好ましい。含窒素5員環状複素環を用いる

と、強固な水素結合を発現する利点がある。

また本発明の第二の態様にかかる含窒素複素環含有基は、上記複素環が主鎖と直接結合していてもよいが、上記複素環と主鎖を構成するEPMまたはEPDMとの間に結合基を有しているのが好ましい。結合基としては、第一の態様で例示したものが好ましく、アミド基、メチレン基、エチレン基、エステル基などが挙げられ、これらのうちでもアミド基が相補的な水素結合を形成するため特に好ましい。なお、第一の態様と同様に、上記複素環と上記結合基との結合位置は特に限定されず、上記複素環と結合基とが結合していてもよく、上記複素環の有する置換基と結合基とが結合していてもよい。

## [0025]

上記含窒素複素環含有基は、含窒素複素環と、主鎖を構成するEPMまたはEPDMと共有結合しうる基とを含む、含窒素複素環化合物により導入される。

主鎖を構成するエラストマー性ポリマーと共有結合しうる基としては、たとえばアミノ基、水酸基、カルボキシル基、チオール基またはスルフィド基などが挙 げられる。

上記含窒素複素環は上記例示した含窒素 5 員環状複素環であることが、得られる熱可塑性ポリマーの架橋時の引張強度が特に高いため好ましい。

### [0026]

また本発明の第二の態様にかかる熱可塑性ポリマーは、カルボニル含有基と含窒素複素環含有基とを、それぞれ独立の側鎖として主鎖に結合していてもよく、また同一側鎖内に分岐状に有してもよい。第二の態様においても、同一側鎖内に有していることが容易に合成できるため好ましく、特に、第一の態様で示したように、上記式(1)、(2)、(3)に示す構造を有していることが好ましい。ここで、Rは含窒素複素環を表し、上記で例示した含窒素複素環が好ましく挙げられ、これらのうちでも、5 員環状の含窒素複素環であると、強度特性に特に優れているためより好ましい。結合部位はα位またはβ位が好ましい。

### [0027]

かかる構成を有する本発明の第二の態様の熱可塑性ポリマーにおいて、カルボ ニル含有基と、含窒素複素環含有基とからなる側鎖部分(moiety)は、EPMま たはEPDMからなる主鎖部分100重量部に対し、0.1~50重量部、好ましくは1~20重量部の割合で有している。この範囲内であれば、分子間あるいは分子内でこれらの側鎖による相互作用のバランスに優れ、架橋構造が非常に安定であるとともに、ゴム弾性を有する熱可塑性エラストマーが得られる。

この熱可塑性ポリマーは、120℃以上に加熱することにより架橋構造が軟化し、流動性が付与される。主鎖部分100重量部に対する側鎖部分の割合が、0 . 1重量部未満では架橋時の引張強度が充分でなく、50重量部を超えるとゴム 弾性が失われるため好ましくない。

上記カルボニル含有基と、含窒素複素環含有基との割合は、特に限定されないが、1:1であると相補的水素結合の観点から好ましい。

また、本発明の第二の態様にかかる熱可塑性ポリマーにおいても、所望のゴム 弾性を得るために、ガラス転移点(Tg)は25℃以下であることが好ましい。

[0028]

本発明の第二の態様にかかる熱可塑性ポリマーの製造方法は特に限定はなく、第一の態様で示した方法と同様にして合成することができる。

すなわち、カルボニル含有基と含窒素複素環含有基とを同一側鎖に有するものは、たとえばカルボニル含有基で変成されたEPMまたはEPDMを、含窒素複素環含有基を導入しうる化合物と反応させることにより得られる。ここで、カルボニル含有基で変成されたEPMまたはEPDMは、第一の態様と同様にメルカプト酢酸を含むトルエン溶液と反応させることにより得られる。

また、変性EPMまたはEPDMとしては、市販品を利用することもでき、たとえば、三井化学社製のタフマーMP0610、MP0620などが挙げられる

また、予めカルボニル含有基と含窒素複素環含有基とを導入しうる化合物同士 を結合させた後にEPMまたはEPDMと結合させることもできる。

また、カルボニル含有基と含窒素複素環含有基とを、それぞれ独立して側鎖に 有する熱可塑性ポリマーを合成する場合にも、第一の態様と同様にして製造する ことができる。

[0029]

本発明の第二の態様においても、EPMまたはEPDMの同一側鎖内にカルボニル含有基と含窒素複素環含有基とが結合していることが好ましく、特に環状酸無水物を側鎖に有するEPMまたはEPDMと、含窒素複素環化合物とを、含窒素複素環化合物が環状酸無水物基と化学結合しうる温度にて反応させることにより結合させることが好ましい。含窒素複素環化合物が環状酸無水物基と化学結合しうる温度は、通常室温から200℃程度であり、反応時間は通常3~5時間程度である。

[0030]

以上のようにして得られる第一の態様および第二の態様にかかる熱可塑性ポリマーは、側鎖にカルボニル基と含窒素複素環含有基とを含むことにより、一度架橋させると、再成形できなかった主鎖成分であるエラストマー性ポリマーにリサイクル性を付与することができる。これらの基は、分子間あるいは分子内で相互作用することができ、この分子間相互作用により三次元の架橋構造を形成することができる。120℃以下では、その架橋構造は極めて安定に保持され、またゴム弾性を有している。ところが、120℃以上に昇温すると、架橋構造が解離し、流動性を示すようになる。これは、分子運動が活発になるため、架橋構造を保持できなくなるためであると考えられる。

このように本発明の熱可塑性ポリマーは熱可塑性を有しており、架橋時の引張強度は、含窒素複素環含有基が5員環状であると特に高い。また含窒素複素環含有基が5員環状でなくても、主鎖としてEPMまたはEPDMを用いる場合には、同様に高い引張強度を有する熱可塑性ポリマーが得られる。

以上のように、本発明の第一または第二の態様にかかる熱可塑性ポリマーは、 架橋構造が非常に安定であるとともに、ゴム弾性を有している。上記熱可塑性ポ リマーは、120℃以上に昇温することにより軟化した後も、成形性や引張物性 などの物性は低下せず、再成形後の強度も保持されるため、リサイクル性に非常 に優れている。

[0031]

このような特性を有する本発明の第一の態様および第二の態様にかかる熱可塑性ポリマーは、たとえばゴム弾性を活用して種々の加硫ゴム用途に使用すること

ができる。またホットメルト接着剤に含ませると、耐熱性およびリサイクル性を 向上させることができる。特に自動車周り、たとえば、タイヤのトレッド、カー カス;外装のラジエータグリル、サイドモール、ガーニッシュ(ピラー、リア、 カウルトップ)、エアロパーツ(エアダム、スポイラー)、ホイールカバー、ウ ェザーストリップ、カウベルトグリル、エアアウトレット・ルーバー、エアスク ープ、フードバルジ、換気口部品、防触対策部品(オーバーフェンダー、サイド シールパネル、モール(ウインドー、フード、ドアベルト)、マーク類;ドア、 ライト、ワイパーのウェザーストリップ、グラスラン、グラスランチャンネル等 の内装窓枠用部品;エアダクトホース、ラジエターホース、ブレーキホース;ク **ランクシャフトシール、バルブステムシール、ヘッドカバーガスケット、A/T** オイルクーラーホース、ミッションオイルシール、P/Sホース、P/Sオイル シール等の潤滑油系部品;燃料ホース、エミッションコントロールホース、イン レットフィラーホース、タイヤフラム類等の燃料系部品;エンジンマウント、イ ンタンクポンプマウント等の防振用部品;CVJブーツ、ラック&ピニオンブー ツ等のブーツ類;A/Cホース、A/Cシール等のエアコンデショニング用部品 ;タイミングベルト、補機用ベルト等のベルト部品;ウィンドシールドシーラー 、ビニルプラスチゾルシーラー、嫌気性シーラー、ボディシーラー、スポットウ ェルドシーラー等のシーラー類;等に好適に用いることができる。

またゴムの改質剤として、たとえば流れ防止剤として、室温でコールドフロー を起こす樹脂あるいはゴムに含ませると、押出し時の流れやコールドフローを防 止することができる。

### [0032]

また本発明の熱可塑性ポリマーは、カーボンブラックと混合して組成物として 用いることもできる。

カーボンブラックは、用途に応じて適宜選択される。一般に、カーボンブラックは粒子径に基づいて、ハードカーボンとソフトカーボンとに分類される。ソフトカーボンはゴムに対する補強性が低く、ハードカーボンはゴムに対する補強性が強い。本発明では、特に、補強性の強いハードカーボンを用いるのが好ましく、熱可塑性ポリマー100重量部に対して、10~70重量部、好ましくは20

~60重量部、より好ましくは30~50重量部含んでいるのがよい。

[0033]

また本発明の目的を損わない範囲で、シリカ等の他の補強剤、老化防止剤、酸化防止剤、顔料などを添加することもできる。

他の補強剤としては、ヒュームドシリカ、焼成シリカ、沈降シリカ、粉砕シリカ、溶融シリカ、けいそう土、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化バリウム、酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛、ろう石クレー、カオリンクレー、焼成クレーなどが挙げられ、熱可塑性ポリマー100重量部に対して、20~80重量部、より好ましくは30~60重量部添加するのがよい。

老化防止剤としては、例えば、ヒンダードフェノール系、脂肪族および芳香族のヒンダードアミン系等の化合物が挙げられ、熱可塑性ポリマー100重量部に対して、0.1~10重量部、より好ましくは1~5重量部添加するのがよい。

酸化防止剤としては、例えば、ブチルヒドロキシトルエン(BHT)、ブチルヒドロキシアニソール(BHA)等が挙げられ、熱可塑性ポリマー100重量部に対して、0.1~10重量部、より好ましくは1~5重量部添加するのがよい。

顔料としては、二酸化チタン、酸化亜鉛、群青、ベンガラ、リトポン、鉛、カドミウム、鉄、コバルト、アルミニウム、塩酸塩、硫酸塩等の無機顔料、アゾ顔料、銅フタロシアニン顔料等の有機顔料などが挙げられ、熱可塑性ポリマー100重量部に対して、0.1~10重量部、より好ましくは1~5重量部添加するのがよい。

[0034]

本発明の熱可塑性ポリマーは自己架橋することができるが、本発明の目的を損わない範囲で加硫剤、加硫助剤、加硫促進剤などを併用することもできる。

加硫剤としては、粉末イオウ、沈降性イオウ、高分散性イオウ、表面処理イオウ、不溶性イオウ、ジモルフォリンジサルファイド、アルキルフェノールジサルファイドなどのイオウ系加硫剤や、亜鉛華、酸化マグネシウム、リサージ、pーキノンジオキシム、pージベンゾイルキノンジオキシム、テトラクロローpーベンゾキノン、ポリーpージニトロソベンゼン、メチリンジアニリンなどが挙げら

れる。

加硫助剤としては、アセチル酸、プロピオン酸、ブタン酸、ステアリン酸、アクリル酸、マレイン酸等の脂肪酸;アセチル酸亜鉛、プロピオン酸亜鉛、ブタン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、アクリル酸亜鉛、マレイン酸亜鉛等の脂肪酸亜鉛などが挙げられる。

加硫促進剤とては、テトラメチルチウラムジスルフィド(TMTD)、テトラエチルチウラムジスルフィド(TETD)等のチウラム系;ヘキサメチレンテトラミン等のアルデヒド・アンモニア系;ジフェニルグアニジン等のグアニジン系:ジベンゾチアジルジサルファイド(DM)等のチアゾール系;シクロヘキシルベンゾチアジルスルフェンアマイド等のスルフェンアミド系;等が挙げられる。さらにアルキルフェノール樹脂やそのハロゲン化物等を用いることもできる。

[0035]

本発明の熱可塑性ポリマーを含む組成物は、カーボンブラック等を含むことにより、引張強度、引裂き強度、曲げ強度がさらに向上し、特にタイヤ、ホース、ベルト、シート、防振ゴム、ローラー、ライニング、ゴム引布、シール材、手袋、防眩材などの用途に好適に使用できる。

[0036]

### 【実施例】

次に、実施例を示し、本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらに限 定されるものではない。

<第一の態様にかかる熱可塑性ポリマーの合成>

市販の無水マレイン酸変性イソプレンゴム(変性率 2.7 m o 1%、LIR-410A、クラレ社製)12.73g(6.55 m m o 1)に、3-アミノー1,2,4-トリアゾール0.551g(6.55 m m o 1)を加え、150 $^{\circ}$ で4時間加熱撹拌した。

[0037]

均一溶液になったことを確認した後、一晩放置することによりゲル状の反応物を得た。反応物はNMR、IRにより、下記構造の熱可塑性ポリマー1であることを確認した。

## 特2000-196213

以下、対応する含窒素複素環含有化合物を、同じ割合で用いて、熱可塑性ポリマー2~8を合成した。

また、比較化合物として、上記無水マレイン酸変性イソプレンゴムと4-アミノピリジンとを同じ割合で反応させて、熱可塑性ポリマー9を得た。さらに、比較化合物として、上記無水マレイン酸変性イソプレンゴムと、フランとを同じ割合で反応させて、熱可塑性ポリマー10を得た。

得られた熱可塑性ポリマー1~10の模式的な構造は、下記に示すとおりである。

[0038]

ここで、1: m ≒ 3 5 8: 10である。 【0039】

## 実施例1~8

得られた熱可塑性ポリマー1~8について、JIS A硬度を測定し、120 ℃加熱時の状態を観察した。結果を第1表に示す。

## <JIS A硬度の測定>

得られた熱可塑性ポリマー $1\sim8$ を150Cで60分間プレス成形した後、厚さ1cm×縦5cm×横5cmの平板サンプルを作製した。得られた平板サンプルを3枚重ね、JIS K6253に準拠して、JIS A硬度を測定した。

[0040]

## 比較例1

得られた熱可塑性ポリマー9について、実施例と同様にしてJIS A硬度および120℃加熱時の状態を観察した。

## 比較例2

得られた熱可塑性ポリマー10について、実施例と同様にしてJIS A硬度 および120℃加熱時の状態を観察した。

[0041]

【表1】

比較例 2 液状 比較包1 液状 တ 灾临例8 液状  $\infty$ 实施例7 4 5 実施例6 49 9 実施例5 液状 വ 实施例4 液状 47 東施例3 液状 4 5 実施例2 4 8 2 実施例1 被状 120 ℃加熱時の状態 熱可塑性ポリマー 11S A 砚度

[0042]

第1表からわかるように、本発明の5員環状の含窒素複素環含有基を有する実施例化合物は、6員環のピリジル基を有する場合、または窒素を有しないフラン環の場合と比べて、JIS A硬度が著しく高いことがわかる。

[0043]

次に、本発明の第二の態様にかかる熱可塑性ポリマーを合成し、その物性を評価する。

<第二の態様にかかる熱可塑性ポリマーの合成>

無水マレイン酸変性EPDM(変性率0.8mo1%、無水マレイン酸導入量6.63g、DSM社試作品)301.2g(0.0676mo1)に、3-アミノ-1,2,4-トリアゾール(5.68g、0.0676mo1)を加え、120℃で20分間加熱撹拌した。

均一になったことを確認した後、一晩放置することによりゲル状の反応物を得た。得られた反応物はNMR、IRにより、下記の模式的構造を有する熱可塑性ポリマー11であることを確認した。

[0044]

【化7】

熱可塑性ポリマー11

(ここで、n+o+p: q≒99.2:0.8R=炭素数1~12の炭化水素基)

[0045]

同様にして、本発明の第二の態様にかかる熱可塑性ポリマー12を合成した。

無水マレイン酸変性 EPM (変性率 0.2 m o 1%、無水マレイン酸導入量 1.5 0 g、タフマーM 0 6 1 0、三井化学社製、)300.0 g (0.0153 m o 1)に、3-アミノ-1,2,4-トリアゾール (1.29 g、0.0153 m o 1)を加え、120℃で20分間加熱撹拌した。

均一になったことを確認した後、一晩放置することによりゲル状の反応物を得た。得られた反応物はNMR、IRにより、下記の模式的構造を有する熱可塑性ポリマー12であることを確認した。

[0046]

【化8】

熱可塑性ポリマー12

(ここで、r+s:t≒99.8:0.2

R=炭素数1~12の炭化水素基)

[0047]

### 実施例9

得られた熱可塑性ポリマー11について、上記と同様にして平板サンプルを作製し、下記の引張試験(初期値)および繰り返し成形試験を行った。

## 1. 引張試験

平板サンプルから 3 号ダンベル状の試験片を打ち抜き、J I S K 6 2 5 1 L 準 拠して、5 0 %モジュラス( $M_{50}$ )、1 0 0 %モジュラス( $M_{100}$ )、2 0 0 %モジュラス( $M_{200}$ )、3 0 0 %モジュラス( $M_{300}$ )、4 0 0 %モジュラス( $M_{400}$ )、引張強さ( $T_B$ )、 $\theta$   $\sigma$  ( $E_B$ )、 $\sigma$  、破断エネルギー( $\sigma$   $\sigma$  を測定した。

[0048]

### 2. 繰り返し成形試験

直径2.8mm、高さ1.2mmの円筒形状のモールドにて160℃、20分でプレス成形した後、サンプルを細かく切断して再度プレス成形し、継ぎ目のない一体化したサンプルが作製できるかどうかで評価した。また5回繰り返し成形後にも同様に平板サンプルを作製して上記引張試験を行い、初期の値と比較した。結果を第2表に示す。

[0049]

### 実施例10

熱可塑性ポリマー11(100重量部)に、カーボンブラック(N330、東海カーボン社製)50重量部を加え、バンバリーミキサーにより、160℃にて、充分に均一になるまで混練した。得られた組成物について、実施例9と同様にして引張強度、および繰り返し成形性を評価した。

[0050]

## 実施例11

熱可塑性ポリマー11に代えて、熱可塑性ポリマー12を用いたことを除いては、実施例9と同様にして引張強度、および繰り返し成形性を評価した。

[0051]

### 比較例2

熱可塑性ポリマー11に代えて、EPDM(KELTAN312、DSM社製)を未変性で用い、第2表に示す量比で、亜鉛華3号(正同化学社製)、ステアリン酸(ビーズステアリン酸、日本油脂社製)、イオウ(粉末イオウ、軽井沢精錬所製)、促進剤としてノクセラーTS(テトラメチルチウラムモノスルフィド)、ノクセラーM(2-メルカプトベンゾチアゾール、以上、大内新興化学社製)を混合し、バンバリーミキサーで混練して、均一な組成物を得た。得られた組成物について、実施例9と同様にして引張強度、および繰り返し成形性を評価した。

[0052]

## 比較例3

カーボンブラック50重量部を加えたことを除いては、比較例2と同様にして

組成物を得、引張強度を測定した。結果を合わせて第2表に示す。なお、第2表中、「6回以上」とは、6回成形を繰り返しても物性変化がなかったことを表し、さらに再成形を繰り返すことも可能である。また「×」は、再成形できなかったことを表す。

[0053]

【表2】

第 2 表

(重量部)

	実施例9	実施例10	実施例11	比較例2	比較例3
熱可塑性利マー11 EPDM 熱可塑性利マー12 カーボンブラック 亜鉛華 ステブリン酸 イオウ 促進剤TS 促進剤M	100	100 50	100	100 5 1 1.5 -1 0.5	100 50 5 1 1.5 1
①引張試験 (初期) M <sub>50</sub> (MPa) M <sub>100</sub> (MPa) M <sub>200</sub> (MPa) M <sub>300</sub> (MPa) M <sub>400</sub> (MPa) T <sub>B</sub> (MPa) E <sub>B</sub> (%)	0. 6 0. 9 1. 2 1. 6 2. 1 2. 9 5 9 4	2. 8 5. 0 11. 5 17. 2 - 19. 6 340 30	0. 5 0. 8 1. 0 1. 5 2. 0 3. 0 610	0. 7 1. 0 1. 5 - - 2. 1 2.83 3	3. 1 5. 6 12. 3 18. 9 - 20. 7 320 32
②繰り返し成形試験	6回以上	6回以上	6回以上	×	×
(3月展試験 (再成形後) M <sub>50</sub> (MPa) M <sub>100</sub> (MPa) M <sub>200</sub> (MPa) M <sub>100</sub> (MPa) M <sub>100</sub> (MPa) T <sub>B</sub> (MPa) E <sub>B</sub> (%)	0. 7 1. 0 1. 3 1. 7 2. 0 3. 0 5 9 0	2. 9 5. 2 11. 7 16. 8 - 20. 1 345 31	0. 5 0. 9 1. 1 1. 6 2. 1 2. 9 600	- - - - - -	

[0054]

【発明の効果】

### 特2000-196213

以上詳述したように、本発明によれば、リサイクル性を有さないエラストマー性ポリマーに、カルボニル含有基と含窒素 5 員環状複素環含有基とを側鎖に導入することにより、温度変化により架橋形成と架橋解離とを繰り返し行っても、物性が低下せず優れたリサイクル性を付与することができる。また、常温ではその架橋構造は極めて安定であり、非常に高い引張強度を有している。

またエラストマー性ポリマーとして、EPMまたはEPDMを用いれば、該含 窒素複素環含有基は、5員環状でなくても同様の優れた効果を発揮できる。 【書類名】 要約書

【要約】

【課題】通常の熱可塑性樹脂の成形温度で流動性を示すとともに、常温では安 定な架橋構造を形成し、ゴム弾性を有しており、温度変化により架橋形成および 架橋解離を繰り返し再現しうる熱可塑性ポリマーの提供。

【解決手段】カルボニル含有基と含窒素 5 員環状複素環含有基とを側鎖に有する熱可塑性ポリマー、またはエチレンープロピレン共重合体(EPM)またはエチレンープロピレンージエン三元共重合体(EPDM)を主鎖とし、カルボニル含有基と含窒素複素環含有基とを側鎖に有し、主鎖部分100重量部に対して、側鎖部分を0.1~50重量部の割合で有する熱可塑性ポリマー。

【選択図】なし

## 出願人履歴情報

識別番号

[000006714]

1. 変更年月日 1990年 8月 7日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都港区新橋5丁目36番11号

氏 名 横浜ゴム株式会社